

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 08002902 A

(43) Date of publication of application: 09.01.96

(51) Int. Cl.

C01B 3/58

B01J 29/62

C01B 3/38

(21) Application number: 06132803

(71) Applicant: IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22) Date of filing: 15.06.94

(72) Inventor: FUJIMOTO TATSUYA

(54) PRODUCTION OF HYDROGEN-CONTAINING GAS FOR FUEL CELL

(57) Abstract:

PURPOSE: To extend the life-time of a cell and improve stability of the power output by using a catalyst exhibiting a CO selective oxidation activity within wide-ranging temperatures and efficiently producing a hydrogen-containing gas satisfactorily reduced in CO concentration.

fluoride, ammonium fluoride, hydrogen iodide, ammonium iodide, hydrogen bromide and ammonium bromide respectively supported on L-form zeolite and selectively oxidizing CO to CO<sub>2</sub> at 60 to 200°C. The amount of the supported platinum-containing compound is 0.1 to 5.0wt.% on platinum base based on the total weight of the catalyst.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

CONSTITUTION: This production of a hydrogen-containing gas for a fuel cell is carried out by bringing a mixture gas composed mainly of hydrogen and containing CO<sub>2</sub> in an amount of 17 to 40vol.% into contact with a catalyst composed of a platinum-containing compound selected from platinum tetraammine chloride, chloroplatinic acid, a chloroplatinic acid salt, platinum tetraammine hydroxide and dinitrodiaminoplatinum or such a platinum-containing compound and a halogen-containing compound selected from hydrogen chloride, ammonium chloride, hydrogen

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-2902

(43) 公開日 平成8年(1996)1月9日

(51) Int.Cl.<sup>®</sup>

C 01 B 3/58

B 01 J 29/62

C 01 B 3/38

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

M

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L. (全8頁)

(21) 出願番号 特願平6-132803

(22) 出願日 平成6年(1994)6月15日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 藤本 達哉

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株  
式会社内

(74) 代理人 弁理士 深高 哲夫

(54) 【発明の名称】 燃料電池用水素含有ガスの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 水素を主成分としたCO<sub>x</sub>含有量の多い改質ガス中のCOを、触媒を用いて広い温度範囲にわたって効率よく選択的に酸化してCO<sub>x</sub>に転化してCO濃度の十分に低減した燃料電池用水素含有ガスを製造する技術を開発し、燃料電池の燃料として用いたとき白金電極触媒の被毒及び劣化を抑制して燃料電池の発電性能を著しく向上することができる水素含有量が高くCO濃度が十分に低減されている水素含有ガスを効率よく製造する方法を提供する。

【構成】 水素を主成分としたCO及び17~40体積%のCO<sub>x</sub>を含有する改質ガスを酸素含有ガスと混合して触媒と接触させてCOを選択的に酸化除去し、燃料電池用の水素含有ガスを製造する方法において、前記COの選択酸化触媒として、白金含有化合物、又は白金含有化合物及びハロゲン含有化合物を担持してなるL型ゼオライトを用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 改質反応によって少なくとも水素を含有する燃料ガスに転化可能な水素製造用燃料を改質することによって得られた改質ガスであって、水素を主成分としかつCO<sub>2</sub>を乾燥基準で17~40体積%の濃度で含有し、かつCOを含有する該改質ガスに酸素含有ガスを混合してなる混合ガスを、触媒と接触させてCOを選択的に酸化してCO<sub>2</sub>を転化して燃料電池用の水素含有ガスを製造する方法において、前記COの選択酸化触媒として、白金含有化合物を担持してなるL型ゼオライトを用いることを特徴とする燃料電池用水素含有ガスの製造方法。

【請求項2】 前記COの選択酸化反応を60~200℃の反応温度で行う請求項1記載の燃料電池用水素含有ガスの製造方法。

【請求項3】 該白金化合物が塩化テトラアンミン白金、塩化白金酸、塩化白金酸塩、水酸化テトラアンミン白金及びジニトロジアミノ白金からなる群から選ばれるものである請求項1又は2記載の燃料電池用水素含有ガスの製造方法。

【請求項4】 前記COの選択酸化触媒が、該白金含有化合物及びハログン含有化合物を担持したL型ゼオライトである請求項1、2又は3記載の燃料電池用水素含有ガスの製造方法。

【請求項5】 該ハログン含有化合物が塩化水素、塩化アンモニウム、フッ化水素、フッ化アンモニウム、ヨウ化水素、ヨウ化アンモニウム、臭化水素及び臭化アンモニウムからなる群から選ばれるものである請求項4記載の燃料電池用水素含有ガスの製造方法。

【請求項6】 前記COの選択酸化触媒が、更にパインダーを含有するものである請求項1~5いずれか記載の燃料電池用水素含有ガスの製造方法。

【請求項7】 前記COの選択酸化触媒を焼成及び水素還元したものを前記COの選択酸化反応に用いる請求項1~6いずれか記載の燃料電池用水素含有ガスの製造方法。

【請求項8】 前記COの選択酸化反応を常圧~10kPa/cm<sup>2</sup>Gの反応圧力で行う請求項1~8いずれか記載の燃料電池用水素含有ガスの製造方法。

【請求項9】 高分子電解質型燃料電池用水素含有ガスを製造する請求項1~8いずれか記載の燃料電池用水素含有ガスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、燃料電池用水素含有ガスの製造方法に関し、より詳しくいうと、各種の水素製造用燃料【例えば、メタン若しくは天然ガス(LNG)、プロパン、ブタン等の石油ガス(LPG)、ナフサ、灯油、軽油、合成石油等の炭化水素系燃料、メタノール、混合アルコール等のアルコール系燃料、ある

いは都市ガス等】の水蒸気改質等によって得られる改質ガスからCOを選択性よく接触酸化除去することができ、燃料電池の電極の被毒を防止できる燃料電池用水素含有ガスを製造する方法に関する。

【0002】 この方法によって得られるCO濃度の低い燃料電池用水素含有ガスは、燃料桿(負極)の電極に白金(白金触媒)を用いるタイプのH<sub>2</sub>燃焼型燃料電池

(リン酸型燃料電池、KOH型燃料電池、固体高分子電解質型燃料電池をはじめとする低温作動型燃料電池など)の燃料として用いたときに該白金電極触媒の被毒及び劣化を抑制して燃料電池の電圧低下を防止することができ、燃料電池の燃料として有利に利用することができる。

【0003】 なお、本発明の方法による水素含有ガスの製造工程は、前記改質工程と共に燃料電池発電システムに組み込む形式で好適に利用することができる。

## 【0004】

【従来の技術】 燃料電池による発電は、低公害でエネルギー消費が少なく、設置場所の選択、増設、操作性等の点でも有利であるなど種々の利点を有することから、近年特に注目を集めている。燃料電池には、燃料や電解質の種類あるいは作動温度等によって種々のタイプのものが知られているが、中でも水素を還元剤(活物質)とし、酸素(空気等)を酸化剤とする、いわゆる水素-酸素燃料電池(低温作動型の燃料電池)の開発・実用化が最も進んでおり、今後ますます普及を見込まっている。

【0005】 このような水素-酸素燃料電池にも電解質の種類や電極等の構成によって種々のタイプのものがあり、その代表的なものとして、例えば、リン酸燃焼型電池、KOH型燃料電池、固体高分子電解質型燃料電池などがある。このような燃料電池、特に高分子電解質型燃料電池等の低温作動型燃料電池の場合には、電極に白金(白金触媒)が使用されている。ところが、電極に用いている白金(白金触媒)はCOによって被毒されやすいので、燃料中にCOがあるレベル以上含まれてると発電性能が低下したり、濃度によっては全く発電ができなくなってしまうという重大な問題点がある。このCO被毒による触媒活性の劣化は、特に低温ほど著しいので、この問題は、低温作動型の燃料電池の場合に特に深刻となる。

【0006】 したがって、こうした白金系電極触媒を用いる燃料電池の燃料としては純粋な水素が好ましいが、実用的な点からは安価で貯蔵性等に優れたあるいはすでに公共的な供給システムが完備されている各種の燃料

【例えば、メタン若しくは天然ガス(LNG)、プロパン、ブタン等の石油ガス(LPG)、ナフサ、灯油、軽油、合成石油等の炭化水素系燃料あるいはメタノール等のアルコール系燃料、あるいは都市ガス、その他の水素製造用燃料】の水蒸気改質等によって得られる水素含有ガスを用いることが一般的になっており、このような改質設

備を組み込んだ燃料電池発電システムの普及が進められている。しかしながら、こうした改質ガス中には、一般に、水素の他にかなりの濃度のCOが含まれているので、このCOを白金系電極触媒に無害なCO<sub>2</sub>等に転化し、燃料中のCO濃度を低減させる技術の開発が強く望まれている。その際、COの濃度を、通常100 ppm以下という低濃度にまで低減することが望ましいとされ \*



しかしながら、このシフト反応のみによる方法では、化学平衡上の制約からCO濃度の低減には限界があり、一般に、CO濃度を1%以下にするのは困難である。

【0009】そこで、CO濃度をより低濃度まで低減する手段として、改質ガス中に酸素又は酸素を含むガス（空気等）を導入（添加）し、COをCO<sub>2</sub>に変換する方法が提案されている。しかしながら、この場合改質ガス中には水素が多量に存在しているため、COを酸化しようとすると水素も酸化されてしまい、CO濃度が十分に低減できないことがある。

【0010】この問題を解決するための方法としては、改質ガス中に酸素又は酸素を含むガスを導入してCOをCO<sub>2</sub>に酸化するに際し、COだけを選択的に酸化する触媒を使用する方法を考えられる。

【0011】COの酸化触媒としては、従来、Pt／アルミニナ、Pd／アルミニナなどの触媒系が知られているが、これらの触媒はCOの酸化に対する選択性が低いため、改質ガスのような水素が多量に存在している中の少量のCOを100 ppm以下という低濃度まで低減するためには、同時に大量の水素も酸化により犠牲にしなければならない。

【0012】特公昭39-21742号公報には、白金、ルテニウム、ロジウムをシリカ、アルミニナなどに担持した触媒を行い、アンモニア合成ガスからCOを選択酸化する方法が記載されている。該公報記載の方法では、約5 kg / cm<sup>3</sup>G以上というやや高めの圧力において、60～160℃の温度範囲で水素含有ガス中のCOを選択的に酸化し、CO濃度を2～650 ppmまで低減している。しかしながら、該公報には、非常に低い出口CO濃度を得るために、導入ガス中の二酸化炭素含量が1%以下である必要があり、それ以上の二酸化炭素が含まれた水素含有ガスでは出口CO濃度を十分に低減できないと記述されている。なお、該公報では、もしCO含量を100 ppm以下にすることを目標にしないのなら、導入ガス中の二酸化炭素の量は1%以上でもかまわないとも述べているが、実際に二酸化炭素濃度が17%のガスを導入した実施例みると、出口CO濃度は1000 ppm以上となっている。燃料電池システムでは、二酸化炭素濃度は少なくとも1.7%以上、通常は2.0～3.0%程度であり、出口CO濃度は1000 ppm以下まで低減する必要があることを考えると、該公報記載の技術はこの燃料電池システムにはそのまま適

\* ている。

【0007】上記の問題を解決するために、燃料ガス（改質ガス等の水素含有ガス）中のCOの濃度を低減させる手段の一つとして、下記の式（1）で表されるシフト反応（水性ガスシフト反応）を利用する技術が提案されている。



※用できないことがわかる。また燃料電池システムでは圧力も大気圧～4 kg / cm<sup>3</sup>G程度の低い圧力で運転することが発電効率向上のためには望ましく、この点でも該公報の技術は適用が難しい。

【0013】特開昭53-53596号公報には、アンモニア合成用等の改質ガス中のCOの選択酸化を白金などの貴金属触媒を用いて行い、導入ガス中の水蒸気含量を調節することにより、触媒性能の劣化を防止する方法が記載されている。該公報に記載の実施例では20～60℃という非常に低い温度で反応を行っており、燃料電池システムの中で触媒層の温度をこのように低く維持することは大きな冷却装置を必要とするなど、コンパクト性、コストの点で不利である。というのは、COの選択酸化反応は発熱反応であり、特別な冷却機構を設けないと、反応の進行に伴い触媒層の温度が大きく上昇するためである。実際に触媒の温度が上昇すると、一般には水素の酸化反応速度も増加するため、CO酸化の選択性は減少しやすくなり、結果的に出口CO濃度を十分に低減できなくなってしまう。これを防止するため、触媒層の温度を冷却媒体の循環などにより制御する方法も考えられるが、COの選択酸化に最適な温度範囲は上記の例ではその幅が40℃と狭く、このような狭い温度に触媒温度を維持するのは困難である。

【0014】また、特開平5-201702号公報には、COの酸化除去反応をR<sub>h</sub>、R<sub>u</sub>からなる触媒を用いて、反応温度120℃以下、フィードガスの酸素/C/O比を1より小さくして行うことが記載されている。しかし、該公報においても、触媒温度を80～100℃の温度範囲に維持することが望ましいと記載されており、触媒層の温度をこのように20℃以内の範囲に制御することは、特に装置を大型化した場合、困難になる。



【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、広い温度範囲でCOの選択酸化能を有する触媒を行い、二酸化炭素含有量が多い改質ガス中のCOを広い温度範囲にわたり安定的に効率よく選択的に酸化して二酸化炭素に変化させる技術を開発することにより、触媒層の温度を厳密に制御する操作及び装置を必要とせずにCO濃度が十分に低減された水素含有ガスを効率よく製造する方法を提供することにある。このようにして得られる水素含有ガスを水素-酸素型燃料電池の燃料として用いることにより、発電装置の燃料電池水素板のCOによる被毒

を防止することができ、電池の長寿命化と出力の安定性向上を図ることができる。

## 【0016】

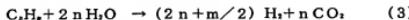
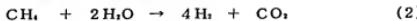
【課題を解決するための手段】本発明者は、前記目的を達成すべく、観察研究を重ねた結果、L型ゼオライトを担体とする白金触媒を用いることにより、水素を多量に含有する改質ガス中のCOを広い温度範囲でCO<sub>2</sub>に選択的に酸化することが可能であることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0017】すなわち、本発明は、改質反応によって少なくとも水素を含有する燃料ガスに転化可能な水素製造用燃料を改質することによって得られた改質ガスであって、水素を主成分としつつCO<sub>2</sub>を乾燥基準で17~40体積%の濃度で含有し、かつCOを含有する改質ガスに酸素含有ガスを混合してなる混合ガスを、触媒と接触させてCOを選択的に酸化してCO<sub>2</sub>に転化して燃料電池用の水素含有ガスを製造する方法において、前記COの選択酸化触媒として、白金含有化合物を担持してなるL型ゼオライトを用いることを特徴とする燃料電池用の水素含有ガスの製造方法を提供するものである。

## 【0018】1. 燃料の改質工程

本発明の方法においては、各種の水素製造用燃料の改質によって得られる改質ガス（水素を主成分としつつCOを含有する燃料ガス）に含まれるCOを触媒を用いて選択的に酸化し、CO濃度が十分に減低された所望の水素含有ガスを製造するが、該改質ガスを得ための改質工程（改質反応）は、以下に示すように、従来の燃料電池システムにおいて実施あるいは提案されている方法など任意の方法によって行うことができる。したがって、予め改質装置を備えた燃料電池システムにおいては、それをそのまま利用して同様にして改質ガスを調製してもよい。

【0019】この改質反応の原料として用いる燃料としては、適当な改質反応によって水素を主成分としつつCOを含有する燃料ガスに転化可能な各種の種類及び組成\*



で表される反応ができるだけ選択性よく起こるように諸条件を選定するのが好ましい。

※



で表される反応ができるだけ選択性よく起こるように諸条件を選定するのが好ましい。

【0024】更に、COを前記(1)式で表されるシフト反応を利用して変性改質しても、このシフト反応は平衡反応であるのでかなりの濃度のCOが残存することになる。したがって、こうした反応による改質ガス中には、多量の水素の他にCO<sub>2</sub>や未反応の水蒸気等と若干のCOが含まれることになる。

【0025】前記改質反応に有効な触媒としては、原料（燃料）の種類や反応の種類あるいは反応条件等に応じ ★50

\* の水素製造用燃料が使用可能であり、具体的には例えれば、メタン、エタン、プロパン、ブタン等の炭化水素（単独でも混合物でもよい）、あるいは、天然ガス（LNG）、石油ガス（LPG）、ナフサ、灯油、軽油、合成石油等の炭化水素系燃料、メタノール、エタノール、ブロボノール、ブタノール等のアルコール類（単独でも混合物でよい）、更には、各種の都市ガス、合成ガス、石炭などを適宜使用することができる。これらのうち、どのような水素製造用燃料を用いるかは、燃料電池システムの規模や燃料の供給事情などの諸条件を考慮して定めればよいのであるが、通常は、メタノール、メタン若しくはLNG、ブロボン若しくはLPG、ナフサ若しくは低級飽和炭化水素、メタンを含有する都市ガスなどが適宜に使用される。

【0020】前記改質反応としては、水蒸気改質反応（スチームリヒーミング）が最も一般的であるが、原料によってはより一般的の改質反応（例えば、熱分解等の熱改質反応、接触分解やシフト反応等の各種接触改質反応、部分酸化改質など）も適宜適用することができる。

20 その際、異なる種類の改質反応を適宜組み合わせて利用してもよい。例えば、水蒸気改質反応は主に吸熱反応であるので、この吸熱分を補うべく水蒸気改質反応と部分酸化を組み合わせもしよし、水蒸気改質反応等によって生成（副生）するCOをシフト反応を利用してH<sub>2</sub>Oと反応させその一部を予めCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>に転化するなど各種の組み合わせが可能である。

【0021】こうした改質反応は、一般に、水素の収率ができるだけ大きくなるように、触媒あるいは反応条件等を選定するが、COの副生を完全に抑制することは困難であり、たとえシフト反応を利用しても改質ガス中のCO濃度の低減には限界がある。

【0022】実際、メタン等の炭化水素の水蒸気改質反応については、水素の得率及びCOの副生の抑制のために、次の(2)式あるいは(3)式：



※【0023】また、同様に、メタノールの水蒸気改質反応については、次の(4)式：



★で多種多様なものが知られている。それらのうちのいくつかを具体的に例示すると、炭化水素やメタノール等の水蒸気改質に有効な触媒としては、例えば、Cu-ZnO系触媒、Cu-Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>系触媒、担持Ni系触媒、Cu-Ni-ZnO系触媒、Cu-Ni-MgO系触媒、Pd-ZnO系触媒などを挙げることができ、また、炭化水素類の接触改質反応や部分酸化に有効な触媒としては、例えば、担持Pt系触媒、担持Ni系触媒などを挙げることができる。もちろん、本発明の方法において前記改質反応に使用可能な触媒は、上記例示のものに限定

されるものではなく、原料（燃料）の種類や反応の種類あるいは反応条件等に応じて適当なものを適宜選定して用いればよい。すなわち、本発明の方法においても、改質反応用触媒としては前記例示のものを含めて公知の各種の水蒸気改質触媒や接触改質触媒等の多種多様な触媒が適用可能である。

【0026】改質装置としても特に制限ではなく、従来の燃料電池システム等に常用されるものなど任意の形式のものが適用可能であるが、水蒸気改質反応や分解反応等の多くの改質反応は吸熱反応であるので、一般に、熱供給性のよい反応装置若しくは反応器（熱交換器型の反応装置等）が好適に使用される。そのような反応装置としては、例えば、多管型反応器、プレートフィン型反応器などがあり、熱供給の方式としては、例えば、バーナー等による加熱、熱媒による方法、部分酸化を利用する触媒燃焼による加熱などがあるが、これらに限定されるものではない。

【0027】改質反応の反応条件は、用いる原料、改質反応、触媒、反応装置の種類あるいは反応方式等の他の条件によって異なるので適宜定めればよい。いずれにしても、原料（燃料）の転化率を十分に（好ましくは100%あるいは100%近くまで）大きくし、かつ、水素の得率ができるだけ大きくなるように諸条件を選定するのが望ましい。また、必要に応じて、未反応の炭化水素やアルコール等を分離リサイクルする方式を採用してもよい。また、必要に応じて、生成したあるいは未反応分のCO<sub>2</sub>や水分等を適宜除去してもよい。

【0028】このようにして、水素含有量が多く、かつ、炭化水素やアルコール等の水素以外の燃料成分が十分に低減された所望の改質ガスを得る。なお、得られる改質ガス中のCO濃度を、水素1モルに対して、通常、0.02モル以下、好ましくは、0.01モル以下にしておくのが好適であり、この改質工程の段階でCO濃度をこのような比較的の低濃度に調整しておくことによってその後の酸化反応の負担がそれだけ軽くなる。

【0029】なお、本発明の方法は、二酸化炭素含有量の低い改質ガスに対してもCOの選択酸化に良好な成績を示すが、本発明に用いられる触媒をCOの選択酸化に用いた場合、改質ガス中に二酸化炭素が多量に存在するような条件で、COを効率的に選択酸化することを可能にする。そこで、本発明においては、燃料電池システムにおいて一般的な二酸化炭素の濃度の改質ガス、すなわち、二酸化炭素を17~40体積%、好ましくは20~30体積%含有する改質ガスを用いる。二酸化炭素の含有量が17体積%未満であると、本発明の効果を十分に利用することができず、また、改質ガス中の二酸化炭素を17体積%未満にするためには、ガス洗浄装置等により除去する必要があり、その結果制御の複雑化、システムの大型化、コストの上昇等の不都合もある。一方、二酸化炭素の含有量が40体積%を超えると、結果

的に得られる燃料電池用水素含有ガス中の水素分圧が低くなり、燃料電池の電圧を低下させる。

#### 【0030】2. COの選択的酸化除去工程

本発明の方法においては、上記のようにして得た改質ガスに酸素含有ガスを混合し、その混合ガスを触媒に接触させ、改質ガス中のCOを選択的に酸化する。

【0031】本発明の方法において用いる触媒としては、白金含有化合物を担持したL型ゼオライト、あるいは必要に応じ白金含有化合物に加えてハロゲン含有化合物を担持したL型ゼオライトを用いる。

【0032】上記触媒の原料として用いられるL型ゼオライトは、組成式O<sub>1.9~1.3</sub>M<sub>x</sub>O<sub>1.0~1.1</sub>O<sub>2</sub>・

5.0~7.0SiO<sub>4</sub>・0.0~9H<sub>2</sub>O（式中、Mはアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属を示し、nはMの原子価を示す。）で表されるものである。L型ゼオライトは合成ゼオライトであり、本発明においてはその合成方法には特に制限はなく、具体的には、例えば、特開昭58-13383号公報第9~10頁及び特開昭59-80333号公報第5頁等に記載される方法によって合成されるものなどが好適に用いられる。市販のL型ゼオライトを原料として用いてもよい。

【0033】本発明に用いられる触媒は、上記の原料L型ゼオライトに白金含有化合物、あるいは白金含有化合物及びハロゲン含有化合物を担持処理して調製される。

【0034】ここで、本発明に用いられる白金含有化合物としては、白金源となるものであれば特に制限されないが、通常白金塩が好適に用いられる。好ましい白金塩の具体例としては、塩化テトラアンミン白金、塩化白金酸、塩化白金酸塩、水酸化テトラアンミン白金、ジニトロジアミノ白金等を挙げることができる。

【0035】また、本発明に用いられるハロゲン含有化合物としては、種々のものが使用可能であるが、通常、無機ハロゲン含有化合物が好適に用いられる。好適に用いられるハロゲン含有化合物の具体例としては、塩化水素、塩化アンモニウム等の塩素含有化合物、フッ化水素、フッ化アンモニウム等のヨウ素含有化合物、臭化水素、臭化アンモニウム等の臭素含有化合物等が挙げられる。これらのハロゲン含有化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0036】上記白金含有化合物、あるいは上記白金含有化合物及び上記ハロゲン含有化合物を上記L型ゼオライトに担持する方法としては、白金成分、あるいは白金成分とハロゲン成分が原料L型ゼオライトに担持される方法であれば特に制限はなく、通常行われている常圧含浸法、真空含浸法、浸透法、イオン交換法等により行うことができる。白金含有化合物とハロゲン含有化合物の両方を原料L型ゼオライトに担持する場合、同時に担持せてもよいし、あるいは求め白金含有化合物を担持した後ハロゲン含有化合物を担持させてもよいし、あるいは

はその逆でも可能である。

【0037】担持処理における白金含有化合物とハロゲン含有化合物の担持量は特に制限はないが、白金含有化合物の担持量は、通常、触媒の全重量基準で白金として0.1～5.0重量%が好ましく、特に0.3～1.5重量%の範囲が最適である。この白金の含有量があまり少ないと、COの酸化活性が不十分となり、一方、あまり高担持率にすると白金の使用量が必要以上に過剰になり触媒コストが大きくなる。また、ハロゲン含有化合物を担持する場合、ハロゲン含有化合物の担持量は、通常、触媒の全重量基準でハロゲンとして0.1～5重量%が好ましく、特に1.0～3.0重量%の範囲が最適である。ハロゲン含有化合物はL型ゼオライト上での白金の高分散化や、白金の電子状態を変化させる効果を有するが、ハロゲンの量が触媒の全重量の0.1重量%未満となるような少量で用いると、そのようなハロゲン含有化合物担持の効果が得られなくなることがある。また、ハロゲン含有化合物の使用量が多すぎると、触媒から脱離するハロゲンにより、装置の腐食をひきおこすことがある。

【0038】担持処理の条件は、特に制限はなく各種状況に応じて適宜選定すればよいが、通常、室温～90℃において1分～10時間、L型ゼオライトを白金含有化合物、あるいは白金含有化合物及びハロゲン含有化合物と接触させればよい。

【0039】なお、本発明に用いられる触媒の調製に際しては、必要に応じて天然又は合成無機酸化物、例えばアルミニナ、シリカ、アルミニノケイ酸塩などをバインダーとして添加することができる。これらバインダーの使用量は、通常、触媒の全重量基準で5～90重量%、好ましくは1.0～3.0重量%の範囲とするのが適当である。

【0040】バインダーの添加は、白金含有化合物、あるいは白金含有化合物及びハロゲン含有化合物のL型ゼオライトへの担持処理の前に行ってもよいし、また担持処理の方法によってはバインダーの添加と担持処理とを同時に行うことも可能である。

【0041】バインダーの添加を白金含有化合物やハロゲン含有化合物の担持処理の前に行う場合、これら化合物の担持処理の前に、L型ゼオライトとバインダーとの混合（混練）物を、場合に応じて、例えば乾燥、成形、焼成など各種の後処理を施し、て所望の性状及び形状の製品として得ることができる。この段階で焼成を行う場合には、通常、400～600℃、好ましくは430～550℃の温度で、30分～2時間、好ましくは30分～1時間程度行えば好適な成形物が得られる。また、成形は白金含有化合物やハロゲン含有化合物の担持後に行ってもよい。通常は、L型ゼオライトとバインダーとを混練し、必要に応じて成形した後、焼成処理を行い、次いで得られた成形物に対して含浸法などにより白金含有化合物やハロゲン含有化合物を担持する方法が好適に採

用される。このようにして白金含有化合物やハロゲン含有化合物をL型ゼオライトに担持した後、再度所望の形状に成形又は処理してもよい。

【0042】L型ゼオライトへの白金含有化合物やハロゲン含有化合物を担持後、通常、触媒としての使用前に、焼成処理、または焼成処理及び水素還元を行うことが好ましい。この段階での焼成は、通常、200～500℃、好ましくは250～350℃の温度で、30分～5時間、好ましくは30分～3時間程度行うのが適当である。水素還元は、通常、水素気流下、400～600℃、好ましくは500～550℃の温度で、1～48時間、好ましくは1～24時間行うのが適当である。

【0043】なお、このようにして調製される触媒の形状及びサイズとしては、特に制限はなく、例えば、粉末状、球状、粒状、ハニカム状、発泡体状、繊維状、布状、板状、リング状など、一般に使用されている各種の形状及び構造のものが利用可能である。

【0044】以上のようにして得られる触媒に、改質ガスと酸素含有ガスとを混合した混合ガスを接触させ、COの選択的酸化反応を行う。

【0045】前記改質ガスに添加混合する酸素含有ガスとしては、通常、純酸素（O<sub>2</sub>）、空気あるいは酸素富化空気が好適に使用される。該酸素含有ガスの添加量は、酸素/CO（モル比）が好ましくは0.5～5、更に好ましくは1～4となるよう調整するのが適当である。この比が小さくとCOの除去率が低くなり、大きいと水素の消費量が多くなり過ぎて好ましくない。

【0046】反応圧力は、通常、常圧～10kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは常圧～4kg/cm<sup>2</sup>G、特に好ましくは2～4kg/cm<sup>2</sup>Gの圧力範囲で行う。ここで、もし、反応圧力をあまり高く設定しようとすると、昇圧のための動力をその分大きくする必要があるので経済的に不利になるし、特に、10kg/cm<sup>2</sup>Gを超えると高圧ガス取締法の規制を受けるし、また、爆発限界が広がるので安全性が低下するという問題も生じる。

【0047】前記酸化反応は、通常、60～200℃、好ましくは、60～180℃という非常に広い温度範囲で、CO酸化に対する選択性を安定的に維持しつつ、好適に行うことができる。この反応温度が60℃未満では反応速度が遅くなるので実用的なSV（空間速度）の範囲ではCOの除去率（転化率）が不十分となりやすい。

【0048】このCOの選択酸化の工程におけるCOの酸化反応は発熱反応であるため、反応により触媒層の温度は上昇する。触媒層の温度が高くなりすぎると、通常、触媒のCO酸化への選択性が悪化する。しかし、本発明の方法においては上記の触媒を用いることにより通常60～200℃という広い温度範囲でCOを選択的に酸化することができるため、それほど厳密な触媒温度の制御をすることなく、改質ガス中のCO濃度を効率的に低減でき、白金を電極に用いている低温型燃料電池、特

に高分子電解質型燃料電池に好適な水素含有の燃料ガスを製造できる。

【0049】また、前記酸化反応は、通常、GHSV（供給ガスの標準状態における供給体積速度及び使用する酸化触媒層の見かけの体積基準の空間速度）を5000～500000 h<sup>-1</sup>の範囲に選定して行うのが好適である。ここで、GHSVを小さくすると大型の反応装置が必要となり、一方、GHSVをあまり大きくするとCOの除去率が低下する。好ましくは6000～16000 h<sup>-1</sup>の範囲に選定する。

【0050】この選択酸化反応に用いる反応装置としては、特に制限はなく、上記の反応条件を満たせるものであれば各種の形式のものが適用可能であるが、この酸化反応は発熱反応であるので温度制御を容易にするために反応熱の除去性のよい反応装置若しくは反応器を用いることが望ましい。具体的には例えば、多管型、あるいは、プレートフィン型等の熱交換型の反応器が好適に使用される。場合によっては、冷却媒体を触媒層内に循環したり、触媒層の外側に冷却媒体を流通させたりする方法を採用することもできる。ただし、上記した如く、本発明の方法に用いられる上記触媒の特長として、広い温度範囲にわたって出口CO濃度を十分に低減可能であるので、上記反応器による触媒層の冷却は、それほど厳密に行わなくてもよく、そのため反応器設計の自由度が上がる。

【0051】こうして本発明の方法によって製造された水素含有ガスは、上記したようにCO濃度が十分に低減されているので燃料電池の白金電極触媒の被毒及び劣化を十分に低減することができ、その寿命及び発電効率・発電性能を大幅に向かうことができる。

【0052】本発明により得られた水素含有ガスは、各種のH<sub>2</sub>燃焼型燃料電池の燃料として好適に使用することができ、特に、少なくとも燃料極（負極）の電極に白金（白金触媒）を用いるタイプの各種のH<sub>2</sub>燃焼型燃料電池（リン酸型燃料電池、KOH型燃料電池、固体高分子電解質型燃料電池をはじめとする低溫作動型燃料電池など）への供給燃料として有利に利用することができる。

【0053】なお、従来の燃料電池システムの改質装置（改質装置の後に変性装置がある場合、その変性装置も改質装置の一部とみなしている）と燃料電池の間に、本\*

\* 発明の方法に従った酸素導入装置と酸化反応装置を組み込むことによって、あるいは、すでに酸素導入装置と酸化反応装置を具備しているものは酸化触媒として前記触媒を用い反応条件を前記のように調整することによって、従来よりもずっと優れた燃料電池システムを構成することが可能となる。

#### 【0054】

【実施例】以下に、本発明の実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

10

#### 【0055】実施例1

L型ゼオライト【東ソー（株）製；TSZ-500OKO A】100重量部にシリカバインダー【日産化学（株）製；スノーテックス】20重量部を添加し、混練成形した。その後、500°Cにて2時間空気焼成を行ってシリカバインダー成形L型ゼオライト（成形物形状：1/1.6インチ円柱）を得た。次いで3.6重量%の塩化水素水溶液1.39g、フッ化アンモニウム0.097g、塩化テラアンミン白金0.171g及びイオン交換水3.6gを混合し、含浸液を調製した。このようにして調製した含浸液を、上記のシリカバインダー成形L型ゼオライト1.0gに攪拌しながら徐々に滴下し、白金及びハロゲンの担持処理を同時に行った。次いで、室温で一晩乾燥させた後、空気中300°Cで30分間処理した（焼成）。

20

【0056】得られた焼成物を1.6～3.2メッシュに粉碎したもの1ccを管型反応器に充填した後、水素気流中、540°Cで1時間処理した（水素還元）。次いで、その触媒層に下記の組成の混合ガスをGHSV1000 h<sup>-1</sup>の量で流通させ、酸化反応を行った。反応圧力は3kg/cm<sup>2</sup>Gとし、触媒層温度、反応器入口CO濃度、反応器入口酸素濃度及び反応器入口窒素濃度を表1記載の如く変化させ、各反応における反応器出口CO濃度を測定した。

30

【0057】供給ガス組成 CO: 0.6～1体積%、O<sub>2</sub>: 2～3体積%、CO<sub>2</sub>: 2.5体積%、N<sub>2</sub>: 7.5～11.3体積%、H<sub>2</sub>O: 0.7体積%、H<sub>2</sub>: バランス

#### 【0058】

【表1】

40

	触媒層温度	入口CO濃度	入口酸素濃度	入口窒素濃度	出口CO濃度
①	60 °C	0.6 体積%	3.0 体積%	11.3 体積%	94 ppm
②	96 °C	0.6 体積%	2.0 体積%	7.5 体積%	70 ppm
③	146 °C	0.6 体積%	2.0 体積%	7.5 体積%	50 ppm
④	189 °C	0.6 体積%	2.0 体積%	7.5 体積%	100 ppm
⑤	186 °C	1.0 体積%	2.0 体積%	7.5 体積%	90 ppm

13

多い水素含有改質ガス中のCOを広い温度範囲にわたって効率よく選択的に酸化してCO<sub>2</sub>に転化することができるため、水素-酸素型の燃料電池の水素極の白金のCOによる被毒を防止することができ、電池を長寿命 \*

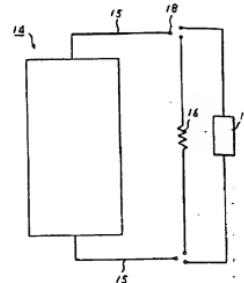
14

\* 化させるとともに出力の安定性も向上させることができる。また本発明に用いられる触媒のCOの選択酸化能を有する温度が広いことから、反応器中の触媒層の厳密な温度制御を必要とせず、反応器設計の自由度も上がる。

- (54) INTERRUPTION/STORAGE METHOD FOR FUEL CELL  
 (11) 5-258762 (A) (43) 8.10.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 4-55958 (22) 16.3.1992  
 (71) TOSHIBA CORP (72) YASUSHI SHIMIZU  
 (51) Int. Cl. H01M8/04

**PURPOSE:** To prevent corrosion of a separator during storage of the fuel cell after power interruption, by controlling the potential of a separator to be kept at a specified level during power generation interruption of the fuel cell.

**CONSTITUTION:** A stack 14 constituting a cell body forms a closed circuit together with an external load 16 via an output terminal 15 at the time of power generation. During storage resulting from power generation interruption, a voltage is applied from an external power source 17 via the terminal 15. A d.c. power source is suitable as this power source 17 and each separator incorporated into the stack 14 is kept at a desired potential. Accordingly, the separator can be held by the power source 17 at a potential making its corrosion hard to occur during interruption/storage of the fuel cell. For this reason, it is possible to prevent corrosion proceeding during interruption/storage and thereby suppressing increase in electrical resistance occurring at a surface of contact between the unit cell and the separator so as to cause increase in the electric output of the fuel cell.

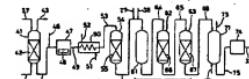


(54) WATER PROCESSING DEVICE FOR FUEL BATTERY POWER-GENERATING PLANT

- (11) 5-258763 (A) (43) 8.10.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 4-55011 (22) 13.3.1992  
 (71) KANSAI ELECTRIC POWER CO INC:THE(2)  
 (72) TADASHI YAMAMOTO(4)  
 (51) Int. Cl. H01M8/04

**PURPOSE:** To remove impurities with a high rate of removal by furnishing an aeration device, oxidation/decomposition device, and adsorption device, and thereby processing the fuel system condensed water containing a high concentration of methanol efficiently, quickly, at a low cost, and with simple arrangement and operations.

**CONSTITUTION:** In a fuel battery power-generation plant, a fuel system condensed water 17 undergoes aeration by an aeration device 41 and gets rid of remaining organic substances and other impurities by an oxidation/decomposition device 47 and/or adsorption device 54, followed by desalting process by a desalting device 60. Thereby the fuel system condensed water containing a high concentration of methanol is processed efficiently, quickly, at a low cost, and with simple device and operations. Therein a high efficiency processing is accomplished by using in combination aeration device 41 suitable for turning the high concentration volatile components into low concentrations and devices 47, 54 suitable for removing low concentration organic substances and other impurities. Desalting with the desalting device 60 prevents contamination of ion exchange resin to ensure that the desalting is made efficiently.



(54) FUEL BATTERY POWER-GENERATING DEVICE

- (11) 5-258764 (A) (43) 8.10.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 4-53280 (22) 12.3.1992  
 (71) HITACHI LTD (72) TADASHI MURANAKA(3)  
 (51) Int. Cl. H01M8/06, B01J23/40, B01J23/74, B01J23/89, C01B3/40, C01B3/48

**PURPOSE:** To preclude a hydrogen-oxygen type fuel battery power-generating device from CO poisoning of fuel battery furnishing at least one of the rhodium, nickel, and palladium as a catalyst activating component of a CO converter.

**CONSTITUTION:** The temps. of a natural gas 1 and water 2 are raised by a heater 3, and they are desulfurized by a desulfurizer 4. The CO in the gas modified by a modifier 5 is removed by the first converter 7 and second converter 9. The former 7 uses, for example, Fe-Cr catalyst at 350-500°C, while the latter 9 uses one or more catalysts among Rh, Ni, Pd with reactions made at 150-500°C, preferably around 300°C so that the gas emitted thereby has got rid of CO perfectly to be supplied to the fuel cell 11 upon humidity conditioning made by a hygrostat 10. Example of the catalyst for a fuel cell hydrogen electrode 13 is platinum solely or plus one or more of the Rh, Ni, Pd. This suppresses CO poisoning of the hydrogen electrode 13.

